

Article court / Short article

Évaluation analytique pour le dosage du mercure dans l'eau

Analytical evaluation for the determination of mercury in water

Mamoune El Himri^{1*}, Abdelouahad El Himri²

¹ Laboratoire de Chimie Appliquée et Environnement, Université Mohammed premier, BP 717, 60000 Oujda, Maroc

² École Nationale des Sciences Appliquées d'Al Hoceima, Université Mohammed premier, BP 3, Ajdir, Al Hoceima, Maroc

Résumé – Objectif : Le mercure est un polluant environnemental toxique qui est parmi la plupart des métaux traces très bioconcentrés dans la chaîne humaine. Dans ce contexte, la validation de la méthode analytique est essentielle pour les analyses qu'un laboratoire doit mettre en œuvre pour lui permettre de produire des données analytiques fiables. L'objectif de ce travail est de valider la méthode de spectrométrie d'absorption atomique à vapeur froide (CV-AAS) pour la détermination du mercure dans les échantillons d'eaux. **Méthodes :** Un spectromètre d'absorption atomique de type Perkin Elmer 4100 Z équipé par une lampe deutérium qui corrige le bruit de fond a été utilisé. Les mesures de mercure sont effectuées en triplicata à la longueur d'onde 253,9 nm. L'échantillon est minéralisé, aspiré et mélangé avec du chlorure stanneux dans un séparateur gaz-liquide. Les vapeurs froides de mercure générées sont quantifiées par le détecteur. **Résultats :** La linéarité a été évaluée dans une gamme de concentration de 0,020 à 1 µg/L de mercure avec un coefficient de corrélation de 0,9998. La limite de détection et de quantification de la méthode sont respectivement 0,010 ng/L et 0,030 ng/L. La répétabilité et la reproductibilité de la méthode ont été démontrées, avec un coefficient de variation inférieur à 10 %. L'exactitude de la méthode a été confirmée par l'analyse de deux matériaux de référence certifiés ORMS-3 et SRM 1641b avec un taux de récupération de 97 et 98 %. **Conclusion :** En étudiant les performances analytiques, la méthode de dosage de mercure dans les eaux est validée.

Mots clés : Mercure, CV-AAS, méthode de validation, analyse de l'eau

Abstract – Objective: Mercury is a toxic environmental pollutant which is among the most highly bioconcentrated trace metals in the human chain. In this context, the validation of an analytical method is essential for the measures that a laboratory should implement to allow it to produce reliable analytical data. The objective of this work is to validate the method of atomic absorption spectrometry with cold vapor (CV-AAS) for determination of mercury in water samples. **Method:** A Perkin Elmer 4100 type Z atomic absorption spectrometer equipped with a deuterium lamp which corrects the background noise was used. The mercury measurements are carried out in triplicate at the wavelength 253.9 nm. The sample is digested, aspirated and mixed with stannous chloride in a gas-liquid separator. The cold vapor of mercury generated is quantified by the detector. **Results:** The linearity was evaluated in a concentration range of 0.020 to 1 µg/L of mercury with a correlation coefficient of 0.9998. The limit of detection and quantification of the method are, respectively, 0.010 ng/L and 0.030 ng/L. The repeatability and reproducibility of the method were demonstrated, with a coefficient of variation of less than 10%. The accuracy of the method was confirmed by analyzing two certified reference materials, ORMS-3 and SRM 1641b, with a recovery rate of 97% and 98%. **Conclusion:** By studying the analytical performances, the method of determination of mercury in water is validated.

Key words: Mercury, CV-AAS, validation method, water analysis

Reçu le 16 juin 2012, accepté après modifications le 15 octobre 2012

Publication en ligne le 12 décembre 2012

1 Introduction

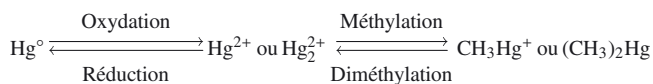
Le mercure est l'un de la plupart des métaux étudiés et surveillés dans l'environnement et la santé humaine. Il

est caractérisé par la complexité de son cycle biogéochimique [1, 2]. Du point de vue physico-chimique, le mercure change facilement d'état physique et de propriétés. Très volatil, il passe aisément de l'état liquide à l'état gazeux à température ambiante. Le mercure s'oxyde également très facilement

* Correspondance : Mamoune El Himri, melhimri2@hotmail.fr

passant de l'état métallique (Hg⁰), liquide ou gazeux, à l'état ionisé (Hg²⁺). Dans l'environnement, plusieurs formes de Hg inorganique sont naturellement présentes et peuvent former des composés plus complexes, soit avec des ligands inorganiques, tels que les chlorures, les sulfures ou les oxyhydroxides de Fe, Al et Mn, soit avec des ligands organiques tels que les acides humiques et fulviques ou des protéines [3, 4]. En présence des composés organiques naturels spécifiques ou des micro-organismes, le mercure peut former facilement des liaisons avec le carbone et composer des espèces toxiques, à savoir le monométhylmercure (MMHg) et le diméthylmercure (DMHg).

Dans les eaux douces, le mercure est majoritairement présent dans les systèmes aquatiques sous forme de complexes hydroxo et chloro, et sa spéciation dépendra fortement du pH des eaux. On le retrouve également sous forme de méthylmercure. De plus, les espèces de mercure inorganiques sont souvent liées à la matière organique comme les acides humiques, fulviques ou carboxyliques, etc. [5]. Les principales sources de mercure dans les eaux douces, sont essentiellement les dépôts atmosphériques [6], les eaux de ruissellement *via* le carbone organique dissous (DOC) [7], et les eaux souterraines [8]. Une partie de mercure est réémise vers l'atmosphère par processus photochimique [9] ou évacuée par les eaux de drainage, ou stockée dans les sédiments, essentiellement sous forme de HgS. La présence de méthylmercure dans les lacs dépend de plusieurs sources. Les principales sources de pollution sont l'atmosphère, *via* les dépôts secs et humides [6], les eaux de ruissellement provenant des bassins versants, et la production *in situ* de MeHg par l'activité microbienne dans la colonne d'eau et les sédiments, en particulier par les bactéries sulfato-réductrices (SRB) présentes dans les sédiments anoxiques [10, 11]. Actuellement, il est connu que la composition des bassins versants ou une eau riche en matière organique, favorise la méthylation du mercure [12, 13]. Ce méthylmercure, hautement toxique, est donc capable de contaminer la chaîne alimentaire présente dans les eaux douces, et de s'accumuler tout au long de la chaîne trophique. La valeur recommandée par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) est fixée à 0,006 milligramme de mercure mercurique par litre [14]. Les principales formes qui existent dans l'environnement, et ses voies de transformation sont illustrées dans les équilibres suivants [15] :



Les sources d'émissions du mercure sont à la fois naturelles et anthropiques : les sources naturelles produisent majoritairement le mercure sous forme atomique gazeuse [16]. Ces sources de rejet de mercure sont principalement les volcans, l'évaporation du sol et des surfaces d'eau, la dégradation des minéraux et les feux de forêts [17]. Les sources anthropiques de mercure sont liées aux activités humaines ; les principales émissions sont dues à l'exploitation des mines, les incinérateurs des déchets, les centrales à charbon, le traitement des minerais, la fabrication de l'acier, la combustion des combustibles fossiles. Les sources anthropiques émettent entre 2000 et 4000 tonnes de mercure par an [2, 18]. Les émissions de Hg anthropogénique sont plus importantes dans l'hémisphère nord,

Tableau I. Conditions instrumentales employées pour l'analyse de mercure par CV-AAS.

Longueur d'onde (nm)	253,9
Courant de lampe (mA)	8
Bande passante (nm)	0,5

à cause de sa forte industrialisation, que celles de l'hémisphère sud [19] qui sont encore mal connues [20].

Ce travail vise à valider une méthode spectroscopique moins coûteuse, adaptable à chaque laboratoire pour l'analyse de mercure dans les eaux par absorption atomique à vapeur froide.

2 Matériels et méthodes

2.1 Réactifs et consommables

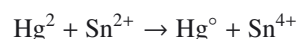
Tous les réactifs utilisés sont de grade analytique.

- Eau ultrapure (MilliQ).
- Acide nitrique HNO₃ (Merk, 69 %).
- Acide chlorhydrique HCl (Merk, 37 %).
- Bromure de potassium KBr (Merk).
- Bromate de potassium KBrO₃ (Merk).
- Chlorure stanneux SnCl₂ (Fluka).
- Chlorure d'hydroxylamine NH₂OH, HCl (Fluka).
- Hg en solution à 1g/L (Merk).
- Argon (Alpha gaz, 99,999 %).
- Matériau de référence de l'eau douce NIST SRM 1641b.
- Matériau de référence de l'eau de rivière ORMES-5.

2.2 Méthode d'analyse

Un spectromètre d'absorption atomique de type Perkin Elmer 4100 Z a été utilisé. Les mesures de mercure sont effectuées en triplicate à la longueur d'onde 253,9 nm. Il est équipé par une lampe deutérium qui corrige le fond. Les conditions instrumentales sont présentées dans le tableau I.

La procédure d'analyse est basée sur les travaux de Cossa et coll. [21]. L'échantillon minéralisé est aspiré et mélangé avec du chlorure stanneux dans un séparateur gaz-liquide où le mercure aqueux est réduit en mercure élémentaire gazeux selon la réaction de réduction suivante :



Les vapeurs froides de mercure générées sont entraînées par un courant d'argon directement vers le détecteur pour les quantifier. La quantification est réalisée à l'aide d'une gamme d'étalement externe synthétique.

2.2.1 Traitement des échantillons

Une étape de minéralisation des échantillons d'eaux est nécessaire pour dissocier le mercure lié aux complexes organiques et convertir toutes les formes mercurielles en mercure

Tableau II. Préparation des solutions de la gamme d'étalonnage pour l'analyse de mercure par CV-AAS.

	Concentration de Hg (ng/L)	Volume prélevé de la solution de 1 000 ng/L (mL)	Volume final (mL)
Étalon 1	20	0,05	25
Étalon 2	50	0,125	25
Étalon 3	100	0,25	25
Étalon 4	200	0,5	25
Étalon 5	500	1,25	25
Étalon 6	1000	2,5	25

divalent (Hg^{2+}). Nous avons ajouté à 22,2 mL d'eau un volume de 2,5 mL d'un oxydant puissant, le monochlorure de Brome à 0,2 M préparé à partir d'un mélange de bromure de potassium (KBr), de bromate de potassium ($KBrO_3$), et l'acide chlorhydrique (HCl). Après 30 minutes l'excès de brome est neutralisé par l'ajout de 0,3 mL de chlorure d'hydroxylamine $NH_2 OH$, HCl à 0,5 M.

2.2.2 Préparation de la gamme d'étalonnage

Les différentes concentrations des étalons de la calibration ont été préparées à partir d'une solution fille de 10 $\mu g/L$. Cette dernière est réalisée à partir de la solution mère commerciale de 1 gHg/L .

Le tableau II résume la préparation des points de la gamme de calibration.

3 Résultats et discussion

3.1 Étude de l'effet mémoire du mercure et de temps de réaction de la solution de minéralisation (BrCl)

Le mercure est caractérisé par son effet mémoire qui est lié à la forte adsorption par les parois de circuit de prélèvement et d'introduction. Un rinçage entre chaque analyse des échantillons est nécessaire. Une solution de 1 $\mu g/L$ en mercure est préparée et injectée dans le système d'introduction pour optimiser le temps de rinçage avec une solution de BrCl 0,2 M. La figure 1 montre qu'il faut 60 secondes pour revenir à la ligne de base. Le temps de réaction est défini comme le temps nécessaire pour atteindre une dissociation totale des complexes. Un échantillon d'eau réelle dopée par 100 ng/L de mercure a été préparé, en ajoutant la solution de réduction BrCl à 0,2 M, et analysées entre $t_0 = 0$ minute et $t = 120$ minutes. Le signal d'absorbance de mercure augmente en fonction de temps de réaction pour atteindre un maximum entre $t = 25$ et 30 min (figure 2). Dans notre travail le temps de minéralisation est fixé à 30 minutes.

3.2 Validation de la méthode

La validation se définit comme la confirmation par examen et l'apport des preuves objectives du fait que les prescriptions

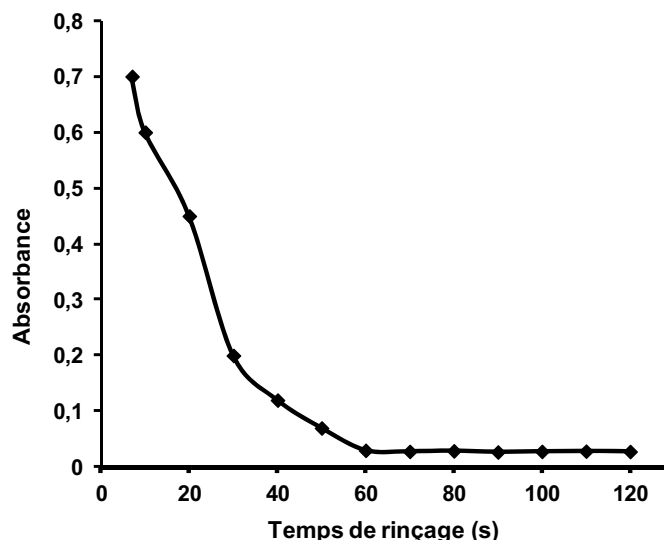


Fig. 1. Optimisation de temps de rinçage pour éliminer l'effet mémoire de mercure.

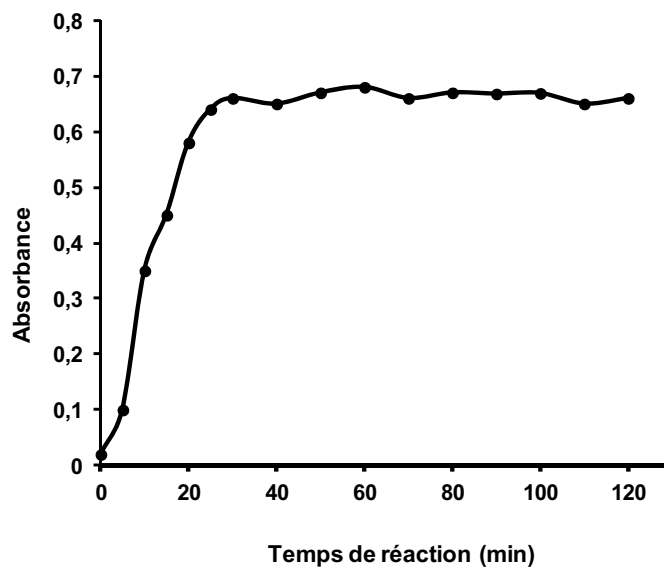


Fig. 2. Influence de temps de réaction sur le signal de mercure.

particulières en vue d'une utilisation prévue déterminée sont remplies (ISO/CEI 17025) [22]. Elle entraîne la détermination de plusieurs paramètres tels que la linéarité, limite de détection et de quantification, fidélité et l'exactitude (NF T 90-210) [23].

3.2.1 Linéarité

La linéarité d'une méthode, à l'intérieur d'un certain domaine, est la capacité de fournir des résultats directement proportionnels à la concentration en analyte à doser. Le modèle étudié est un modèle linéaire de type $y = ax + b$. 6 standards de mercure ont été préparés à partir d'une solution de 10 $\mu g/L$. La linéarité a été évaluée dans une gamme de concentration de 0,020 à 1 $\mu g/L$ de mercure (figure 3). L'équation de

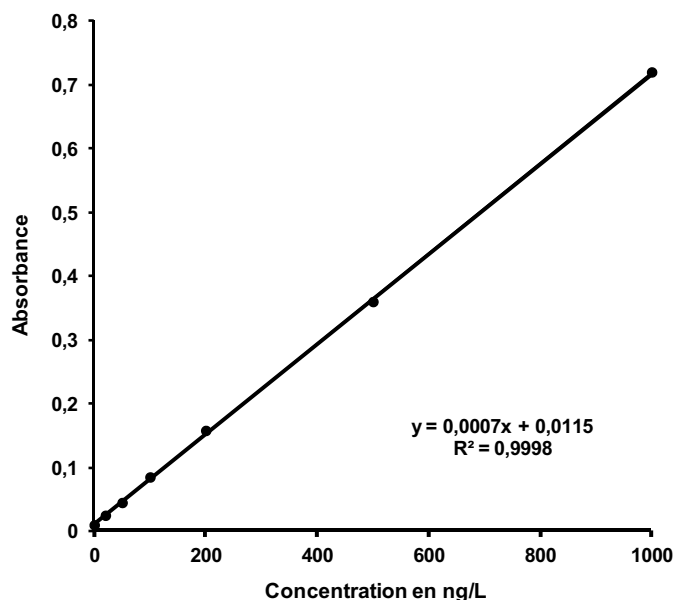


Fig. 3. Courbe d'étalonnage du dosage de mercure par CV-AAS.

la courbe d'étalonnage obtenue est la suivante $A = 0,0007C + 0,0115$, avec A le signal d'absorbance et C la concentration de mercure exprimé en ng/L. Le coefficient de corrélation obtenu est $r^2 = 0,9998$.

3.2.2 Limite de détection et quantification

La limite de détection (LD) est la plus petite quantité d'un analyte, pouvant être détectée et considérée comme différente de la valeur du blanc (avec une probabilité donnée). La limite de quantification (LQ) est la plus petite quantité d'un analyte à examiner dans un échantillon pouvant être déterminée quantitativement avec une variabilité définie. La limite de détection et quantification ont été calculées respectivement par les formules suivantes $3,3 \sigma/s$ et $10 \sigma/s$ où σ est la déviation standard de la réponse de 10 analyses indépendantes du blanc, et s est la pente de l'équation d'étalonnage. La limite de détection et de quantification de la méthode sont respectivement 0,010 ng/L et 0,030 ng/L.

3.2.3 La fidélité

La fidélité exprime le degré de dispersion entre une série de mesures obtenues à partir de prises d'essai multiples d'un même échantillon homogène dans des conditions déterminées. Elle s'exprime par la mesure de la répétabilité et de la reproductibilité. La répétabilité est évaluée en analysant un même échantillon dopé à 100 ng/L plusieurs fois par un même opérateur dans un court intervalle de temps avec des conditions opératoires constantes. La condition de reproductibilité est vérifiée en effectuant les manipulations par des opérateurs différents sur le même appareillage à des moments différents avec la même méthode sur un échantillon homogène. Pour cette étude, le même échantillon dopé à 100 ng/L est analysé à 3 reprises par 3 opérateurs différents en trois jours différents. La

Tableau III. Répétabilité et reproductibilité pour l'analyse de Hg par CV-AAS.

	Répétabilité	Reproductibilité
Concentration moyenne (ng/L)	103	95
CV (%)	4	9

valeur moyenne et les CVs de répétabilité et de reproductibilité sont présentés dans le tableau III. Dans les deux cas les CVs sont inférieurs à 10 %.

3.2.4 Spécificité

La spécificité est la capacité à établir l'existence de l'analyte à analyser en présence d'autres composants présents. La spécificité se fonde sur une absence d'interférences, elle est estimée par la méthode des ajouts dosés en calculant le pourcentage de recouvrement. Trois niveaux de concentrations (50, 100 et 200 ng/L) ont été ajoutés respectivement à trois échantillons réels. Le tableau IV présente un taux de recouvrement variant entre 96 et 105 %.

3.2.5 Exactitude

L'exactitude exprime l'étroitesse d'accord entre la valeur trouvée et la valeur acceptée comme vraie ou comme référence. L'exactitude a été évaluée en analysant deux matériaux de référence certifiés ORMS-3 et SRM 1641b contenant respectivement $12,6 \pm 1,1 \text{ ngHgL}^{-1}$ et $1,52 \pm 0,04 \text{ } \mu\text{gHgL}^{-1}$. Le tableau V présente les résultats obtenus par CVAAS, ils sont en bon accord avec un très faible écart à la valeur certifiée (2,6 et 11,1 %) et un taux de récupération de 97 et 98 %.

4 Application de la méthode à d'autres matrices environnementales

La méthode proposée a été appliquée avec succès au dosage de mercure dans deux échantillons de références NCSDC 73310 (sédiment) et NCSZC 73004 (sol). Comme indiqué dans le tableau VI, les valeurs mesurées et les mesures certifiées présentent une excellente corrélation avec un taux de récupération respectivement de 96 et 94.

5 Conclusion

La méthode de dosage de mercure a été validée suivant la norme ISO 17025 en testant les performances analytiques de la méthode. Elle a été évaluée par la comparaison de la teneur obtenue et celle de l'échantillon de référence, elle peut être utilisée en analyse de routine de mercure. En outre, cette étude offre des limites de détection satisfaisantes et présente une méthode exacte et précise avec un taux de récupération

Tableau IV. Étude de spécificité pour le dosage de mercure par CV-AAS.

	Valeur de départ (ng/L)	Valeur ajoutée (ng/L)	Valeur mesurée (ng/L)	% de recouvrement
Échantillon 1	20	100	130	105
Échantillon 2	10	200	215	102
Échantillon 3	50	50	95	96

Tableau V. Étude de l'exactitude pour le dosage de Hg dans l'eau par CV-AAS.

	Valeur certifiée (ng/L)	Valeur mesurée (ng/L)	Taux de récupération en %	Écart en %
ORMS-3	12,6 ± 1,1	11,2 ± 0,9	98	11,1
SRM 1641b	1,52 ± 0,04*	1,48 ± 0,21	97	2,6

*concentration en µg/mL.

Tableau VI. Étude de l'exactitude pour le dosage de Hg dans le sol et sédiment par CV-AAS.

	Valeur certifiée (µg/g)	Valeur mesurée (µg/g)	Taux de récupération en %	Écart en %
NCSDC 73310 (sédiment)	0,056 ± 0,006	0,0054 ± 0,009	96	5,1
NCSZC 73004 (sol)	0,52 ± 0,06*	0,49 ± 0,01	94	4,7

entre 96 et 105 %. Cette méthode analytique est aussi efficace pour la détermination de mercure dans des échantillons environnementaux.

Conflits d'intérêts. Les auteurs déclarent ne pas avoir de conflits d'intérêts.

Références

- Jackson TA, Langston WJ, Bebianno MJ. Metal metabolism in aquatic environments: Chapman et Hall. 1998.
- Mason RP, Fitzgerald WF, Morel FM. The biochemical cycling of elementary mercury: Anthropogenic influences. *Geochimica Cosmochimica Acta*. 1994; 58: 3191–3198.
- Stumm W, Morgan JJ. *Aquatic Chemistry. Chemical equilibria and rates in natural water*. 3rd edition. New York, USA: John Wiley & Sons, 1996.
- Meili M. Mercury In Lakes And Rivers. *Metal Ions In Biological Systems*. 1997; 34: 21–51.
- Lindqvist O, Johansson K, Aastrup M, Andersson A, Bringmark L, Gunnar Hovsenius G, Hakanson L, Iverfeldt A, Meili M, Timm B. Mercury in the swedish environment - Recent research on causes, consequences and corrective methods. *Water, Air and Soil Pollution*. 1991; 55.
- Graydon JA, St Louis VL, Hintelmann H, Lindberg SE, Sandilands KA, Rudd JW, Kelly CA, Hall BD, Mowat LD. Long-term wet and dry deposition of total and methyl mercury in the remote boreal ecoregion of Canada. *Environ Sci Technol*. 2008; 42: 8345–8351.
- Grigal DF. Inputs and outputs of mercury from terrestrial watersheds. a review. *Environmental Research*. 2002; 10: 1–39.
- Driscoll CT, Han YJ, Chen CY, Evers DC, Fallon Lambert K, Holsen TM, Neil C, Kamman NC, Munson RK. Mercury Contamination in Forest and Freshwater Ecosystems in the Northeastern United States. *BioScience*. 2007; 57: 17–28.
- Amyot M, Gill G, Morel FM. Production and Loss of Dissolved Gaseous Mercury in Coastal Seawater. *Environ Sci Technol*. 1997; 31: 3606–3611.
- Compeau GC, Bartha R. Sulfate-Reducing Bacteria: Principal Methylators of Mercury in Anoxic Estuarine Sediment. *Applied and Environmental Microbiology*. 1985; 50: 498–502.
- Warner KA, Roden EE, Bonzongo JC. Microbial mercury transformation in anoxic freshwater sediments under iron-reducing and other electron-accepting conditions. *Environ Sci Technol*. 2003; 37: 2159–2165.
- Warner KA, Bonzongo JC, Roden EE, Ward GM, Green AC, Chaubey I, Lyons WB, Arrington DA. Effect of watershed parameters on mercury distribution in different environmental compartments in the Mobile Alabama River Basin USA. *Sci Total Environ*. 2005; 347: 187–207.
- Ribeiro Guevara S, Queimalinos CP, Dieguez Mdel C, Arribere M. Methylmercury production in the water column of an ultraoligotrophic lake of Northern Patagonia, Argentina. *Chemosphere*. 2008; 72: 578–585.
- Organisation Mondiale de la Santé (OMS). 2008.
- Poissant L, Dommergue A, Ferrari CP. Mercury as a global pollutant. In *J. Phys. IV*, EDP Sciences Publishers. 2002; 143–160.
- Lindberg SE, Stratton WJ. Atmospheric mercury speciation: concentrations and behaviour of reactive gaseous mercury in ambient air. *Environmental Science and Technology*. 1998; 32: 49–57.

17. UNEP, Global Mercury Assessment Report, UNEP (United Nations Environment Programme). Genève. 2002.
18. Nriagu JO. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*. 1989; 338: 47–49.
19. Selin NE, Jacob DJ, Park RJ, Yantosca RM, Strode S, Jaeglé L *et al*. Chemical cycling and deposition of atmospheric mercury: Global constraints from observations. *J. Geophys. Res.* 2007; 112: 02308.
20. Schroeder WH, Munthe J. Atmospheric mercury - An overview. *Atmospheric Environment*. 1998; 32: 809–822.
21. Cossa D, Sanjuan J, Cloud J, Stockwell PB, Corns WT. Automated mercury determination in waters. *Water, Air and Soil Pollution*, 1995; 80: 1279–1284.
22. ISO/CEI 17025, general requirements for the competence of testing and calibration laboratories, International Organization for Standardization (ISO), Geneva: 2005.
23. NF T 90-210, Qualité de l'eau. Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire. Association Française de Normalisation (AFNOR), Paris: 2009.